

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年2月8日 (08.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/09266 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09K 3/18, C09D 5/00, 183/00, C04B 41/82, C03C 17/23
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05081
- (22) 国際出願日: 2000年8月1日 (01.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/218855 1999年8月2日 (02.08.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神谷和孝 (KAMI-TANI, Kazutaka) [JP/JP]. 山本博章 (YAMAMOTO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
- (54) 代理人: 松永孝義 (MATSUNAGA, Takayoshi); 〒103-0027 東京都中央区日本橋3丁目15番2号 高愛ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ARTICLE COATED WITH WATER-REPELLENT FILM, LIQUID COMPOSITION FOR COATING WITH WATER-REPELLENT FILM, AND PROCESS FOR PRODUCING ARTICLE COATED WITH WATER-REPELLENT FILM

(54) 発明の名称: 撥水膜被覆物品、撥水膜被覆用液組成物および撥水膜被覆物品を製造する方法

(57) Abstract: An article comprising a base and formed on the surface thereof a water-repellent film consisting mainly of silicon oxide and having water-repellent groups, characterized in that the water-repellent film contains at least one metal oxide selected from the group consisting of magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, and boron oxide. The water-repellent film covering the article withstands outdoor use and has high hardness and high performance. Also provided are: a process for highly efficiently producing the article coated with a water-repellent film; and a liquid coating composition for use in producing the article coated with a water-repellent film.

(57) 要約:

基体と、その基体の表面に被覆された、酸化ケイ素を主成分とし撥水性基を有する撥水膜を有する撥水膜被覆物品において、前記撥水膜は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化ホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物を含有することを特徴とする屋外の使用にも耐える、高い硬度を有する高性能の撥水膜が被覆された物品、該撥水膜被覆物品を優れた生産性で製造する方法、および、該撥水膜被覆物品製造のためのコーティング液組成物を提供する。

WO 01/09266 A1

明 細 書

撥水膜被覆物品、撥水膜被覆用液組成物および撥水膜被覆物品を製造する方法

技術分野

本発明はガラス、セラミックス、プラスチック或いは金属等の基材表面に下地酸化物膜と一体的に形成された撥水膜被覆物品、撥水膜被覆用組成物および撥水膜被覆物品の製造方法に関する。

背景技術

ガラス板、その他の基材の表面に耐久性能の優れる撥水性被膜を、生産性良く形成する技術として、下地成分と撥水性成分を混合した液を基材に成膜し、1回の成膜で下地層と撥水層を形成させる方法が次に述べるように知られている。

特開平4-338137号公報には、シリコンアルコキシド、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基で置換された置換シリコンアルコキシド、アルコール、水、および酸（または塩基）を混合した溶液をガラス基板表面に塗布して、焼成することを特徴とする撥水性ガラスが開示されている。

特開平8-239653号公報には、ペルフルオロアルキルアルキルシランと完全に加水分解可能なシラン（例えばテトラクロロシラン）との混合物を溶媒、好ましくは非水系溶媒に溶解してなる組成物で処理された撥水性物品が開示されている。

特開平11-71682号公報には、クロロシリル基含有化合物とフルオロアルキル基含有シラン化合物をアルコール系溶媒に溶解してなる組成物で処理された撥水膜被覆物品が開示されている。

上記従来技術においては、ガラス板、その他の基材の表面にコーティング液を塗布し、その後にフルオロアルキル基の分解温度（250～300℃）よりも低い、100～250℃程度の温度で焼成を行うか、あるいは、常温乾燥のみで、最終的な撥水性物品を得ていた。しかしこれらの技術で得られる膜は、加水分解可能なシラン化合物および撥水性基を有するシラン化合物を溶液中で加水分解、脱水縮合反応させ、基材に塗布、乾燥を行うことによって得られる、いわゆる、ゾルゲル撥水膜であり、このゾルゲル膜に

においては、酸化物結合の形成と平行して溶媒の揮発が進行するため、400℃以下の乾燥では膜中に微細な細孔が存在し、膜の硬度は高くない。これを、無孔化して膜の硬度を高めるためには、500～600℃での焼成が不可欠であった。しかしこのような高温の加熱によりフルオロアルキル基が分解するので所望の撥水性は得られなくなる。従って、250℃以下の焼成の前記技術によって得られる撥水膜は、酸化物が主成分であるにもかかわらず、例えば、熔融法で得られる酸化物やセラミックスの様に高い硬度を有する膜とはならなかった。

このような撥水膜被覆物品は、例えば屋外で使用した場合、砂が吹き付けられるような状況に曝されることにより、容易に膜表面に傷が付き、ひいては撥水性能が失われてしまう。また、付着した埃、泥あるいは砂を取り除くために表面を布等で拭くことによっても、撥水膜は傷つき剥がれてしまう。さらに、埃等が付着していない場合でも、硬い繊維からなる布、ブラシ等との摩擦（例えばワイパーなどによる自動車の窓ガラスの表面拭き）で、小さな傷が形成され、撥水膜の劣化を促進することになる。

本発明は、以上のような問題を鑑みてなされたものであり、屋外の使用にも耐える、高い硬度を有する高性能の撥水膜が被覆された物品、該撥水膜被覆物品を優れた生産性で製造する方法、および、該撥水膜被覆物品製造のためのコーティング液組成物を提供することを目的とする。

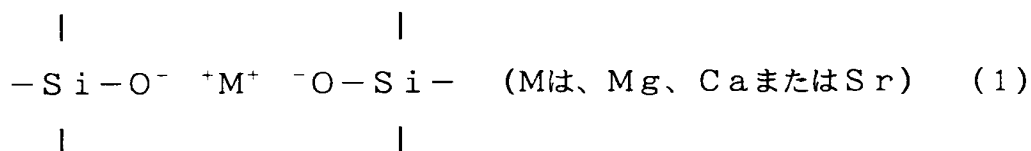
発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、下地酸化物層と撥水層が1回のコーティングで一体的に処理された撥水膜被覆物品において、下地酸化物を、 SiO_2 と、 MgO 、 CaO 、 SrO および B_2O_3 の少なくとも1種を含む2成分以上の酸化物膜とすることによって、下地層と撥水層が一体的に処理された撥水膜の硬度が飛躍的に上昇することを発見した。

すなわち、本発明は、基体と、その基体の表面に被覆された、酸化ケイ素を主成分とし撥水性基を有する撥水膜を有する撥水膜被覆物品において、前記撥水膜は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化ホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物を含有することを特徴とする撥水膜被覆物品である。

ゾルゲル法で酸化物膜を形成する際には、シリコンのアルコキシドを出発原料として用いられることが多いが、これは、シリコンアルコキシドの反応性が、シリコン以外の元素のアルコキシドに比べて、比較的穏やかな反応で、均質で透明な膜が容易に得られるからである。しかし、先述した様に、ゾルゲル法では、脱水縮合反応によるSi（ケイ素）とO（酸素）の結合（シロキサン結合）の形成と平行して溶媒の揮発が進行するため、膜中に微細な細孔が存在する多孔質シリカ膜となる。このSiとOの結合は共有結合性であり、SiとOは大きな結合エネルギーで結合されているため、溶媒の揮発段階において、ある程度シロキサン結合が3次元構造を形成すると、その後に脱水縮合反応が進んでもその構造の収縮が抑制され、溶媒、および脱水縮合反応で生成したアルコールが揮発した部分が細孔として残存し、この細孔には、シラノールまたは未反応のアルコキシル基が存在することになる。この多孔質シリカ膜の硬度はその多孔質のためにそれほど高くない。この膜を500℃以上の温度で加熱すると、膜の細孔は消滅して無孔質のシリカ膜となって高い硬度を有するが、その加熱温度で分解する物質を含む高い硬度の膜を一体的に形成することは困難である。

本発明において、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）およびストロンチウム（Sr）は、イオン的な性格が強いため、コーティング液中に溶解させて、シリコンアルコキシドのような完全に加水分解可能なシラン化合物と共存させることにより、溶媒の揮発段階でも溶液中でイオンの状態で存在する。そして、Mg、CaおよびSrは、2価であるため、シラノールと反応して膜内部で最終的に式（1）に示す様に2つの酸素と結合して、「Si-O-Si」の結合に比して結合の方向性がより自由な「O⁻ + M⁺ - O」結合を形成することにより、シロキサン骨格の隙間を埋める。



この膜は、例えば、常温で乾燥しただけでは、シリカ単成分の場合と同程度の硬度であるが、50～300℃の温度で加熱を行うことにより、Mg（CaまたはSr）が動

いてシロキサン結合が収縮して、無孔化し、溶融法で作製した無機ガラスに匹敵する高い硬度を有し高耐久性を有する膜となる。すなわち多孔質のシリカ単体膜を無孔化するためには500℃以上の温度の加熱が必要であるが、本発明における、MgO、CaOまたはSrOを添加した多孔質のシリカ系膜はその温度よりも200℃以上低い温度で無孔化することができる。しかも、この膜は、フルオロアルキル基やアルキル基のような撥水性基の分解温度（300℃以上）よりも低い温度で加熱しているので、コーティング液中に含有させているフルオロアルキル基やアルキル基は分解することなく膜表面に存在しており、優れた撥水性および耐久性を有する。撥水性基を有するシリカ単成分の場合には、300℃以下の加熱硬化では膜の硬度が十分でなく耐久性が低く、膜を無孔化して膜硬度を高めるためには、500℃以上の温度で加熱を行う必要があるがその反面、高い撥水性が得られなくなる。

さらに、ホウ素（B）の酸化物をシリカに添加した場合も、上述のMg、CaおよびSrの場合と同様に、低温硬化特性を有し、300℃以下の温度の加熱で膜を無孔化して硬度の高い膜が得られる。Bが、なぜMg、Ca、Srと同様な効果を発揮するかは、明らかではないが、酸素の配位状態が、コーティング直後の状態から加熱を行うことにより変化するためであると推察される。

撥水膜中の酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化ホウ素の含有量があまり少ないと、低温硬化性の効果が得られず、また逆に多すぎると、これらの酸化物が偏析して不均質となって膜の硬度が低下してしまうので、撥水膜は、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化ホウ素を、それぞれSiO₂、MgO、CaO、SrOおよびB₂O₃に換算して、モル%で表して、

酸化ケイ素 70～99、および

酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化ホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物の合計

1～30、

を含有することが好ましく、また、前記撥水膜は、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素および酸化ジルコニウムを、それぞれSiO₂、MgO、C

a O、 $\text{B O}_{3/2}$ および Z r O_2 に換算して、モル％で表して、

酸化ケイ素 70～98、

酸化マグネシウム、および／または酸化カルシウム

1～29、

酸化ホウ素、および／または酸化ジルコニウム

1～29、

を含有することが更に好ましい。

これらの中で特に、低温硬化特性の優れる組合せが存在する。すなわちSi-Mg-B、Si-Ca-B、Si-Mg-Zr、Si-Ca-Zr、の4つの組合せである。これらのゾルゲル酸化物膜は、例えば、膜厚が約150nmの膜では、200～250℃の加熱で、膜厚が数十nm以下の膜では、100℃程度の加熱で、それぞれ硬化して硬度の高い撥水性膜となる。

このように、本発明により、下地酸化物層を酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化ホウ素の少なくとも1種を必須成分とする2成分以上の酸化物膜とすることによって、撥水層の分解温度以下で、下地酸化物膜を無孔化することが可能となった。その結果、得られた撥水膜被覆物品は下地酸化物層と撥水層が1回のコーティングで一体的に処理された撥水膜被覆物品においては、従来あり得なかった、高い硬度あるいは耐久性能を有する。

このような、本発明の撥水膜の低温硬化性は、例えば、撥水機能に加えて、膜の屈折率を制御したり、可視光透過率を制御する機能をさらに付加することを目的として、遷移金属元素等をシリカ膜中に更に導入する場合でも阻害されることはない。すなわち、目的とする機能を発現する金属元素と、Mg、Ca、SrまたはBを共存させることにより、300℃以下の温度の加熱で、非常に硬度が高く、かつ、撥水機能と他の機能を併せ持つ複合機能膜とすることができる。例えば、酸化コバルト、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅の添加は撥水膜に着色を付与する。

本発明の撥水膜は、その中に酸化ジルコニウムが含まれている場合、その他の成分として、酸化コバルト、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリ

ウム、酸化亜鉛を、 CoO 、 $\text{FeO}_{3/2}$ 、 NiO_2 、 CuO 、 $\text{AlO}_{3/2}$ 、 $\text{GaO}_{3/2}$ 、 $\text{InO}_{3/2}$ 、 $\text{ScO}_{3/2}$ 、 $\text{YO}_{3/2}$ 、 $\text{LaO}_{3/2}$ 、 $\text{CeO}_{3/2}$ および ZnO に換算して、合計で、モル％で表して、0.5～5％含有させることができる。

また、本発明の撥水膜は、その中に酸化ジルコニウムが含まれていない場合、その他の成分として、酸化コバルト、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化亜鉛を、 CoO 、 $\text{FeO}_{3/2}$ 、 NiO_2 、 CuO 、 ZrO_2 、 $\text{AlO}_{3/2}$ 、 $\text{GaO}_{3/2}$ 、 $\text{InO}_{3/2}$ 、 $\text{ScO}_{3/2}$ 、 $\text{YO}_{3/2}$ 、 $\text{LaO}_{3/2}$ 、 $\text{CeO}_{3/2}$ および ZnO に換算して、合計で、モル％で表して、0.5～5％含有させることができる。

いずれの場合でも、上記成分合計が5モル％を超えて添加すると、膜剥がれや、膜の白化等、外観上の不具合が生じることがある。

撥水膜の厚みは、あまり大きすぎると、膜硬度が低下しやすくなり、あまり小さすぎると膜の耐久性が低下しやすくなる。従って撥水膜の膜厚は好ましくは5～200nm、より好ましくは5～100nm、さらに好ましくは5～50nmである。撥水膜は、その膜中に、撥水性基、例えばアルキル基またはフルオロアルキル基を0.01～20重量％含有することが好ましい。撥水性基は撥水膜の外側表面に高い密度で存在する。

また、本発明は、

(A) 完全に加水分解可能なシラン化合物、

(B) 撥水性基を有するシラン化合物、

(C) 酸、および

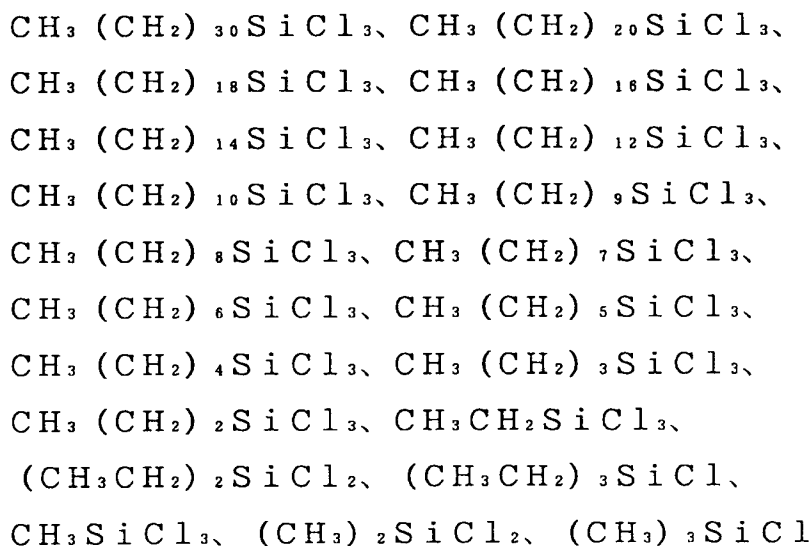
(D) マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の化合物、
を含有する撥水膜被覆用組成物である。

本発明における、上記(A)完全に加水分解可能なシラン化合物は、特にシラン化合物の種類を限定するものでなく、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、および、テ

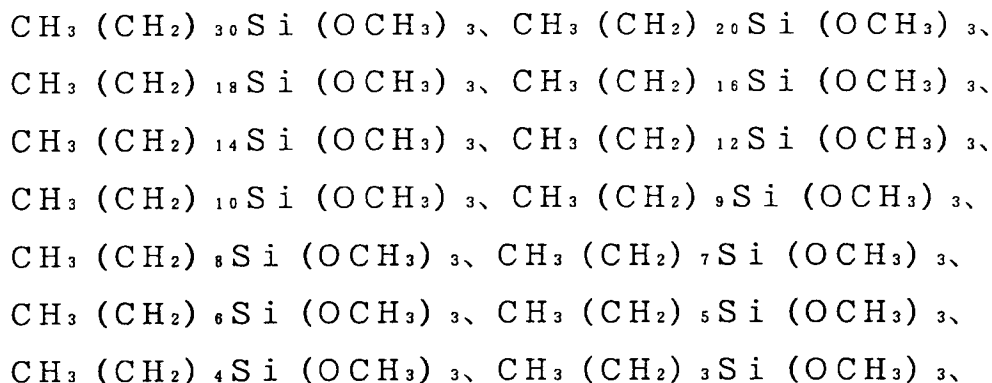
トラクロロシラン、テトラアシロキシシラン、テトライソシアネートシランを挙げることができる。これらの中で、テトラアルコキシシランは、比較的取り扱いが容易であるため好ましく用いられる。テトラアルコキシシランの中でも比較的分子量の小さいもの、例えば炭素数が3以下のアルコキシ基からなるテトラアルコキシシランが、緻密な膜となり易いので、さらに好ましく用いられる。またこれらテトラアルコキシシランの重合体で、平均重合度が5以下のものも好ましく用いられる。

本発明における上記(B)撥水性基を有するシラン化合物は、1個または2個以上の撥水性基(アルキル基、フルオロアルキル基など)を分子内に有するシラン化合物であり、上記シラン化合物(A)の一部をアルキル基および/またはフルオロアルキル基で置換されたシラン化合物を挙げることができる。

アルキル基を有するシラン化合物としては、



のようなアルキル基含有クロロシラン；



$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOCH}_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$

のようなアルキル基含有アルコキシシラン；

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOCOCH}_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCH}_3$ のようなアルキル基含有アシロキシシラン；

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiNCO}$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ 、
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ のようなアルキル基含有イソシアネートシランを例示すること
 ができる。

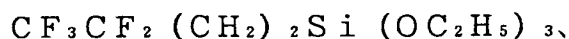
これらアルキル基含有シラン化合物の中で、下記に例示する、炭素数が8以上のアル
 キル基を含有する、クロロシラン、アルコキシシラン、アシロキシシラン、またはイソ
 シアネートシランが好ましく用いられる。

オクチルトリメトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 オクチルトリクロロシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{Cl})_3$ 、
 ノニルトリメトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 ノニルトリクロロシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{Cl})_3$ 、
 デシルトリメトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 デシルトリクロロシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{Cl})_3$ 、
 ウンデシルトリメトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 ウンデシルトリクロロシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{Cl})_3$ 、
 ドデシルトリメトキシシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 ドデシルトリクロロシラン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{Cl})_3$ 、

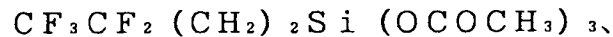
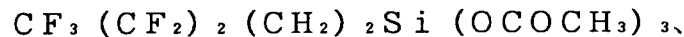
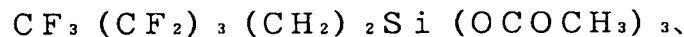
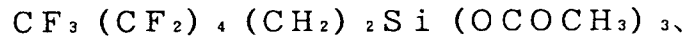
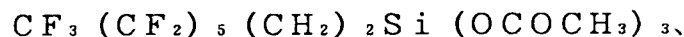
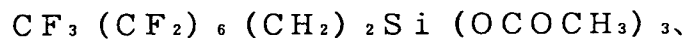
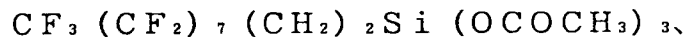
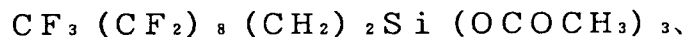
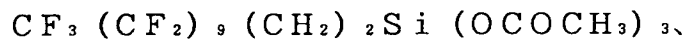
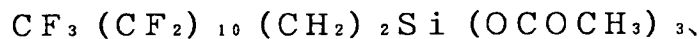
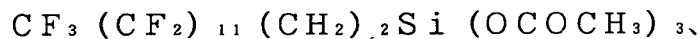
フロオロアルキル基を有するシラン化合物としては、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{Cl})_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、

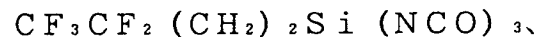
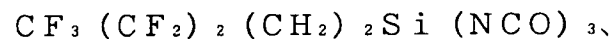
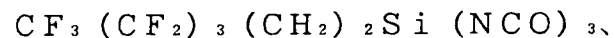
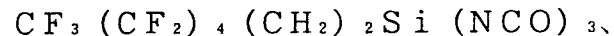
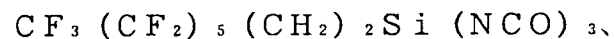
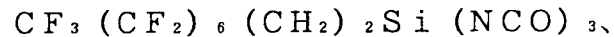
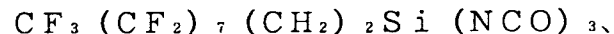
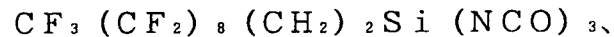
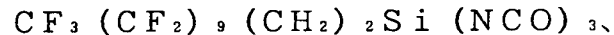
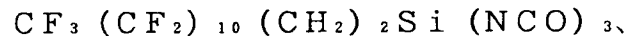
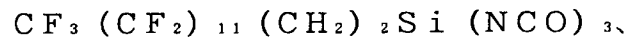
$\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3 \text{CF}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$ のようなフロオロアルキル基含有トリクロロシラン；
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_{11} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_{10} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 \text{CF}_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_{11} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_{10} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、



$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ のようなフロオロアルキル基含有トリアルコキシシラン；



$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ のようなフロオロアルキル基含有トリアシロキシシラン；



$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ のようなフロオロアルキル基含有トリイソシアネートシランを例示することができる。

これらフロオロアルキル基含有シラン化合物の中で、フッ素原子を10個以上有するフロオロアルキル基を含有する、トリクロロシラン、トリアルコキシシラン、またはトリイソシアネートシランが好ましく用いられ、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン) および $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ (ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン) が特に好ましい。

本発明における(C)酸は、常温の乾燥で揮発して膜中に残らないという観点から、塩酸、フッ酸、硝酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸等の揮発性の酸が好ましく、なかでも、高い電離度と揮発性を有し、取り扱う際にも比較的安全な塩酸が特に好ましい。

本発明における(D)マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の化合物としては、上記金属の、塩化物、オキシ塩化物、酸化物、水酸化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩等のうち、単純に電離して水あるいはアルコールに溶解するものであれば良い。中でも、塩化物、オキシ塩化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩が好ましく利用できる。

上記(D)成分としては、具体的には、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrCl_2 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 H_3BO_3 を例示することができる。

酸化ジルコニウムは必須成分ではないが、酸化マグネシウムまたは酸化カルシウムと共存させることにより低温硬化特性を高めるので、ジルコニウムの化合物、例えば、塩化物、オキシ塩化物、酸化物、水酸化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩のうち、単純に電離して水あるいはアルコールに溶解するものを撥水膜被覆用組成物に含有させることができる。この化合物としては、具体的には、 ZrOCl_2 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ を例示することができる。

さらにその他の成分((E)成分)として、上述の、膜の屈折率を制御したり、可視光透過率を制御する機能などを付与するために添加する、酸化コバルト、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、および酸化亜鉛の原料として、

コバルト、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の化合物、例えばこれら金属の塩化物、オキシ塩化物、酸化物、水酸化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩を撥水膜被覆用組成物に含有させることができる。これらの化合物は、水あるいはアルコールに溶解するものであれば良く、単純に電離して溶解するものが特に好ましい。つまり、分解して酸化物の沈殿等を生じること無く、イオンの状態でコーティング溶液中に存在できるものが好ましい。

上記(E)成分としては、具体的には、 AlCl_3 、 GaCl_3 、 InCl_3 、 ScCl_3 、 YCl_3 、 LaCl_3 、 CeCl_3 、 CoCl_2 、 ZnCl_2 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を例示することができる。

撥水膜被覆用組成物は前記シラン化合物(A)を、シリカ換算で、0.01～2重量%、前記シラン化合物(B)を、シリカ換算で、0.00001～0.15重量%、前記酸を0.001～3規定、水を0～5重量%、前記化合物(D)を前記シラン化合物(A)に対して、モル比で、0.01～0.4倍、前記(E)成分を前記シラン化合物(A)に対して、モル比で、0～0.4倍、それぞれ含有することが好ましい。

撥水膜被覆用組成物のための溶媒としては、特に限定するものではないが、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサンのような炭化水素、塩化メチル、四塩化炭素、トリクロルエチレンのようなハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン、ジエチルアミンのような含窒素化合物、酢酸エチルのようなエステル、および、アルコール類を用いることができる。これらの中でも、アルコール系溶媒は好ましく用いられ、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブチルアルコール、アミルアルコール等を挙げることができるが、それらの中で、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのような炭素数が3以下の鎖式飽和1価アルコールが、常温における蒸発速度が大きいので更に好ましく用いられる。

前記アルコールは、0重量%以上、50重量%以下の水を含んでいてもかまわない。市販の特級アルコールには、通常0.2重量%以上の水分が含まれているが、本発明に

においては、脱水処理等のコストアップにつながる処理をすることなく、好ましく利用できる。また、金属原料を添加する際に、あらかじめ、金属化合物を、水に溶解して添加しても、最終的な撥水膜被覆用組成物中の水の量が溶媒量に対して50重量%以下であれば良い。水の量が50重量%を超えると、均質で透明な膜が得られないことがあり、好ましくない。

本発明の好ましい撥水膜被覆用組成物は、

(A) 完全に加水分解可能なシラン化合物またはその加水分解物

(シリカ換算) 0.01~2重量%、

(B) 撥水性基を有するシラン化合物

(シリカ換算) 0.00001~0.15重量%、

(C) 酸 0.001~3規定、

(D) マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の化合物を、 MgO 、 CaO 、 SrO および $BO_{3/2}$ に換算して、前記シラン化合物(A)に対して、モル比で、0.01~0.4倍

(E) コバルト、鉄、ニッケル、銅、ジルコニウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の化合物を、 CoO 、 $FeO_{3/2}$ 、 NiO_2 、 CuO 、 $AlO_{3/2}$ 、 $GaO_{3/2}$ 、 $InO_{3/2}$ 、 $ScO_{3/2}$ 、 $YO_{3/2}$ 、 $LaO_{3/2}$ 、 $CeO_{3/2}$ および ZnO に換算して、前記シラン化合物(A)に対して、モル比で、0~0.4倍

(F) 水 0~20重量%

(G) アルコール 残部

である。

さらに好ましい撥水膜被覆用組成物は、

(A) 完全に加水分解可能なシラン化合物またはその加水分解物

(シリカ換算) 0.01~2重量%、

(B) 撥水性基を有するシラン化合物

- (シリカ換算) 0.00001~0.15重量%、
- (C) 酸 0.001~3規定、
- (D-1) マグネシウムおよび／またはカルシウムの化合物を、MgOおよびCaOに換算して、前記シラン化合物(A) (SiO₂換算) に対して、モル比で、
0.01~0.4倍、
- (D-2) ホウ素および／またはジルコニウムの化合物を、B₂O₃およびZrO₂に換算して、前記シラン化合物(A) (SiO₂換算) に対して、モル比で、
0.01~0.4倍、
- (E) コバルト、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の化合物を、CoO、Fe₂O₃、NiO、CuO、Al₂O₃、Ga₂O₃、In₂O₃、Sc₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、Ce₂O₃およびZnOに換算して、前記シラン化合物(A) (SiO₂換算) に対して、モル比で、
0~0.4倍、
- (F) 水 0~20重量%、および
- (G) アルコール 残部
- である。

本発明における撥水膜被覆用組成物のコーティング方法は、特に限定されるものではないが、コーティング液組成物で基体を均一に濡らし、基体を静置して乾燥固化させることが望ましい。そうすることによって、フロオロアルキル基やアルキル基が、溶媒の揮発中に、液表面に集まり、配向性の良い撥水層を形成することができる。なお、ここでいう静置とは、基体上に塗布されたコーティング液が振動しない程度であれば良く、塗布中に基体をゆっくり平行移動させても良い。

具体的なコーティング方法としては、ディップコーティング、フローコーティング、カーテンコーティング、スピニングコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ロールコーティング、刷毛塗りコーティングなどが例示できる。

本発明における乾燥は、室温または300℃以下の温度で、好ましくは相対湿度40

%以下の雰囲気で行われる。そのため、一体的に被覆されたアルキル基やフルオロアルキル基が分解することなく、配向性良く表面を被覆した状態が保たれる。結果的に、低温硬化性能と相俟って、水滴の転がり性等の撥水性能に優れ、かつ、高硬度であるために耐久性能の優れた撥水膜を得ることができる。また、加熱温度が低いために基板中にアルカリ成分が存在する場合でも、それが撥水膜中に拡散してくることは少なく、撥水性能の耐久性がアルカリによって低下することも防ぐことができる。

本発明における基材としては、ガラス、セラミックス、プラスチック或いは金属等の、透明または不透明の板状体、棒状体その他の種々の形状のものが挙げられる。基材の表面に親水性基が少ない場合には、その表面を予め酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気処理して親水性化したり、あるいは、基材表面を酸素を含む雰囲気中で200～300nm付近の波長の紫外線を照射して、親水性化処理を行った後に、表面処理を行うことが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例を上げて本発明の実施の形態を具体的に説明する。

[実施例1]

エタノール（含有水分量0.35重量%） 97.68gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、信越シリコーン製）0.02g、テトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、信越シリコーン製）0.24g、塩化マグネシウム6水和物（関東化学製）0.0586g、濃塩酸（35重量%、関東化学製）2gを攪拌しながら添加し、コーティング液を得た。コーティング液中のテトラエトキシシラン（TEOS）、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン（FAS）、および、マグネシウムまたはカルシウム原料の種類とその使用量（モル比）を表1に示す。コーティング液中のTEOSおよびマグネシウム原料（または、カルシウム原料）の合計重量（重量%、 SiO_2 、 MgO 、 CaO に換算）は0.08重量%であった。この撥水被覆用溶液を洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス組成のガラス基板（3.4mm×150×150mm）の表面上に、湿度30%、室温（20℃）でフローコート法にて塗布し、室温で約1分乾燥させて撥水性ガラス板を得

た。撥水膜の組成は表1に示す通りであった。なお、各酸化物の合計を100モル%とし、撥水基は各酸化物の合計100モル%に対する値であり、FASに換算して、2.4モル%であった（以下の実施例、比較例においても同様）。また撥水基（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2-$ の部分）の割合は、膜の合計重量に対して16重量%であった。

得られた撥水性ガラス板について、水の接触角を接触角計（CA-DT、協和界面科学（株）製）を用いて、2mgの重量の水滴による静的接触角として測定した。この接触角の値が大きいほど、静的な撥水性が優れていることを表している。

また、水滴が撥水性ガラス板の表面を転がる性能を示す尺度としては、水平に配置した撥水性ガラス板表面に直径5mmの水滴を置き、撥水性ガラス板を徐々に傾斜させて、その表面に置かれた水滴が転がり始めるときのガラス板の傾斜角度（臨界傾斜角）を測定した。臨界傾斜角が小さい程、動的な撥水性が優れており、例えば走行中の自動車のフロントガラス窓に付着した雨滴が飛散しやすくなって運転者の視界が妨げられないことを表している。

さらに、撥水膜の硬度の評価は、JIS R 3212準拠した摩耗試験によって行った。すなわち、市販のテーバー摩耗試験を用い、500gの加重で1000回摩耗を行い、摩耗試験前後のヘイズ率測定、および、摩耗試験後の膜剥離有無の光学顕微鏡による観察を行った。なお、摩耗試験後の膜について剥離の有無を確認し、剥離が生じないものについてヘイズ率を測定した。

撥水膜の膜厚、接触角、臨界傾斜角、テーバー摩耗試験前後のヘイズ率、および、摩耗試験後の膜剥離の有無を表2に示す。得られた膜は、特に臨界傾斜角が4度と非常に小さく、Mgイオンがシリカ多孔体の空隙を埋めることで、膜の平滑性が向上していることを示していると考えられる。

[実施例2～10]

実施例1のコーティング液における、金属原子の原料とその添加量を、それぞれ、表1のように変更した以外は、実施例1と同様にして撥水性ガラスを得た。撥水膜の組成は表1に示す通りであった。実施例1と同様に測定した結果を表2に示す。なお、コーティング液中のTEOSおよびマグネシウム原料（カルシウム原料、ストロンチウム原

料)の合計重量(重量%、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 SrO に換算)は0.08重量%であった。

実施例1同様、得られた膜は、臨界傾斜角が4度と非常に小さく、 Mg 、 Ca および Sr の各イオンがシリカ多孔体の空隙を埋めることで、膜の平滑性が向上していることを示していると考えられる。

[比較例1]

エタノール 85.3 gにテトラエトキシシラン40 gとヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 1.92 gを添加し、20分間攪拌し、次いで水16.6 gと0.1 N塩酸20.8 gを加えて2時間攪拌し、これを密閉容器に入れ、25℃で24時間放置して撥水被覆用溶液を得た。撥水被覆用溶液の組成を表1に示す。洗浄したガラス基板をこの撥水被覆用溶液に浸漬し、引き上げて塗布し、乾燥後、250℃で1時間焼成して、撥水性ガラス板を得た。撥水膜の組成は表1に示す通りであった。なお、コーティング液中のTEOS重量(SiO_2 に換算)は6.5重量%であった。

表2に示すように、上記で得られた撥水性ガラス板は、初期臨界傾斜角が18度と実施例1～7に比べて大きく、水滴転がり性が悪かった。なお、この比較例1で250℃で1時間の加熱を行わずに室温で乾燥した場合には、水滴転がり性は変わらないものの、布で軽くこするだけで膜が多くの傷がついた。

[比較例2]

エタノール(含有水分量0.35重量%) 97.68 gにヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、信越シリコーン製)0.02 g、テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、信越シリコーン製)0.3 g、濃塩酸(35重量%、関東化学製)2 gを攪拌しながら添加し、コーティング液を得た。それ以外は、実施例1と同様にして撥水性ガラス板を得た。撥水膜の組成は表1に示す通りであった。なお、コーティング液中のTEOS重量(SiO_2 に換算)は0.08重量%であった。

表2に示すように、上記で得られた撥水性ガラス板は、初期臨界傾斜角が8度と実施

例 1 ～ 7 に比べて高く、水滴転がり性が劣った。なお、この比較例 2 で室温乾燥の代わりに 200℃で 30 分加熱した場合でも、摩耗試験後の膜に剥離が生じていた。

[表 1]

原料		成分比	膜組成 (モル%)				撥水基(FAS換算)
		(モル比)	SiO2	MgO	CaO	SrO	
実施例							
1	TEOS/MgCl ₂ ・6H ₂ O	80/20	80	20	0	0	2.4
2	TEOS/Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	80/20	80	20	0	0	2.4
3	TEOS/Mg(OH) ₂ ・6H ₂ O	80/20	80	20	0	0	2.4
4	TEOS/MgO	80/20	80	20	0	0	2.4
5	TEOS/CaCl ₂	80/20	80	0	20	0	2.4
6	TEOS/Ca(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O	80/20	80	0	20	0	2.4
7	TEOS/Ca(OH) ₂ ・4H ₂ O	80/20	80	0	20	0	2.4
8	TEOS/SrCl ₂	80/20	80	0	0	20	2.4
9	TEOS/Sr(NO ₃) ₂	80/20	80	0	0	20	2.4
10	TEOS/Sr(OH) ₂ ・8H ₂ O	80/20	80	0	0	20	2.4
比較例							
1	TEOS		100	0	0	0	1.8
2	TEOS		100	0	0	0	2.4

[表 2]

膜厚 (nm)	接触角 (度)	臨界傾斜角 (度)	摩耗試験前 ヘイズ率 (%)	摩耗試験後 ヘイズ率(%) / 膜剥離
------------	------------	--------------	-------------------	------------------------

実施例 1	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
実施例 2	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
実施例 3	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
実施例 4	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
実施例 5	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
実施例 6	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
実施例 7	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
実施例 8	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
実施例 9	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
実施例 10	3 0	1 0 8	4	0 . 0	剥離
比較例 1	4 0	1 0 0	1 5	0 . 0	剥離
比較例 2	4 0	1 0 8	7	0 . 0	剥離

[実施例 11～32]

実施例 1 のコーティング液における、金属原子の原料とその添加量、および、コーティング後の乾燥温度と時間を、それぞれ、表 3 のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして撥水性ガラスを得た。撥水膜の組成は表 4、5 に示す通りであった。実施例 1 と同様に測定した結果を表 6 に示す。なお、コーティング液中の TEOS および各種金属酸化物原料の合計含有量（重量％、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 CoO 、 ZnO 、 ZrO_2 に換算）は 0 . 08 重量％であった。

得られた膜については、その臨界傾斜角は 5～8 度と小さく、また、テーパー摩耗後も膜剥離のない、高硬度の撥水膜であった。

[実施例 33～36]

実施例 1 のコーティング液における、金属原子の原料とその添加量、および、コーティング後の乾燥温度と時間を、それぞれ、表 7 のように変更した以外は、実施例 1 と同

様にして撥水性ガラスを得た。撥水膜の組成は表 8 に示す通りであった。実施例 1 と同様に測定した結果を表 9 に示す。なお、コーティング液中の T E O S および各種金属酸化物原料の合計含有量（重量％、S i O₂、M g O、C a O、B₂O₃に換算）は 0 . 0 8 重量％であった。

得られた膜については、その臨界傾斜角は 5 ～ 7 度と小さく、また、テーバー摩耗後も膜剥離のない、高硬度の撥水膜であった。

[実施例 37 ～ 40]

実施例 1 のコーティング液における、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランをドデシルトリメトキシシラン（C H₃（C H₂）₉S i（O C H₃）₃、東京化成製、以下「A S」と略称することがある）に、また、金属原子の原料とその添加量、および、コーティング後の乾燥温度と時間を、それぞれ、表 7 のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして撥水性ガラスを得た。撥水膜の組成は表 8 に示す通りであった。実施例 1 と同様に測定した結果を表 9 に示す。なお、コーティング液中の T E O S および各種金属酸化物原料の合計含有量（重量％、S i O₂、M g O、C a O、B₂O₃、Z r O₂に換算）は 0 . 0 8 重量％であった。

得られた膜は、実施例 1 よりは若干高いが、臨界傾斜角が低く、また、テーバー摩耗後も膜剥離のない、高硬度の撥水膜であった。

[実施例 41 ～ 60]

実施例 1 のコーティング液における、金属原子の原料とその添加量、および、コーティング後の乾燥温度と時間を、それぞれ、表 10 のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして撥水性ガラスを得た。撥水膜の組成は表 11 に示す通りであった。実施例 1 と同様に測定した結果を表 12 に示す。なお、コーティング液中の T E O S および各種金属酸化物原料の合計含有量（重量％、S i O₂、M g O、C a O、B₂O₃、A l₂O₃、C o O、F e₂O₃、N i O、C u Oに換算）は 0 . 0 8 重量％であった。

得られた膜は、実施例 1 よりは若干高いが、臨界傾斜角が低く、また、テーバー摩耗後も膜剥離のない、高硬度の撥水膜であった。

また、実施例 43 ～ 50、53 ～ 60 においては、添加した遷移金属による発色が見

られ、高硬度の色つき撥水膜であった。

[比較例 3、4]

実施例 1 のコーティング液における、金属原子の原料とその添加量、および、コーティング後の乾燥温度と時間を、それぞれ、表 1 3 のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして撥水性ガラスを得た。実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 4 に示す。なお、コーティング液中の T E O S および各種金属酸化物原料の合計含有量（重量％、S i O₂、L a₂O₃、C o O に換算）は 0 . 0 8 重量％であった。

比較例 3，4 は、ともに膜の外観が劣り、また、テーパー試験で完全に膜が剥がれる程度の硬度であった。

[表 3]

実 施 例	原料	成分比 (モル比)	加熱 温度-時間
1 1	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/H ₃ BO ₃	98/1/1	100°C-30分
1 2	TEOS/CaCl ₂ /H ₃ BO ₃	98/1/1	100°C-30分
1 3	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/AlCl ₃ ·6H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
1 4	TEOS/CaCl ₂ /AlCl ₃ ·6H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
1 5	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/GaCl ₃	97/2/1	200°C-30分
1 6	TEOS/CaCl ₂ /GaCl ₃	97/2/1	200°C-30分
1 7	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/InCl ₃ ·4H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
1 8	TEOS/CaCl ₂ /InCl ₃ ·4H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
1 9	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/ScCl ₃ ·6H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
2 0	TEOS/CaCl ₂ /ScCl ₃ ·6H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
2 1	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/YCl ₃ ·6H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
2 2	TEOS/CaCl ₂ /YCl ₃ ·6H ₂ O	97/2/1	200°C-30分

2 3	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/LaCl ₃ ·7H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
2 4	TEOS/CaCl ₂ /LaCl ₃ ·7H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
2 5	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/CeCl ₃ ·7H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
2 6	TEOS/CaCl ₂ /CeCl ₃ ·7H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
2 7	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/CoCl ₂ ·6H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
2 8	TEOS/CaCl ₂ /CoCl ₂ ·6H ₂ O	97/2/1	200°C-30分
2 9	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/ZnCl ₂	97/2/1	200°C-30分
3 0	TEOS/CaCl ₂ /ZnCl ₂	97/2/1	200°C-30分
3 1	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	98/1/1	100°C-30分
3 2	TEOS/CaCl ₂ /ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	98/1/1	100°C-30分

[表 4]

実 施 例	膜組成 (モル%)								撥水基 (FAS換算)
	SiO ₂	MgO	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	
11	98.5	1.0	0	0.5	0	0	0	0	2.4
12	98.5	0	1.0	0.5	0	0	0	0	2.4
13	97.5	2.0	0	0	0.5	0	0	0	2.4
14	97.5	0	2.0	0	0.5	0	0	0	2.4
15	97.5	2.0	0	0	0	0.5	0	0	2.4
16	97.5	0	2.0	0	0	0.5	0	0	2.4
17	97.5	2.0	0	0	0	0	0.5	0	2.4
18	97.5	0	2.0	0	0	0	0.5	0	2.4
19	97.5	2.0	0	0	0	0	0	0.5	2.4
20	97.5	0	0	0	0	0	0	0.5	2.4

[表 5]

実 施 例	膜組成 (モル%)									
	SiO ₂	MgO	CaO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	CoO	ZnO	撥水基 (FAS換算)
21	97.5	2.0	0	0	0.5	0	0	0	0	2.4
22	97.5	0	2.0	0	0.5	0	0	0	0	2.4
23	97.5	2.0	0	0	0	0.5	0	0	0	2.4
24	97.5	0	2.0	0	0	0.5	0	0	0	2.4
25	97.0	2.0	0	0	0	0	1.0	0	0	2.4
26	97.0	0	2.0	0	0	0	1.0	0	0	2.4
27	97.0	2.0	0	0	0	0	0	1.0	0	2.4
28	97.0	0	2.0	0	0	0	0	1.0	0	2.4
29	97.0	2.0	0	0	0	0	0	0	1.0	2.4
30	97.0	0	2.0	0	0	0	0	0	1.0	2.4
31	98.0	1.0	0	1.0	0	0	0	0	0	2.4
32	98.0	0	2.0	1.0	0	0	0	0	0	2.4

[表 6]

実施例	膜厚 (nm)	接触角 (度)	臨界傾斜角 (度)	摩耗試験前 ヘイズ率 (%)	摩耗試験後 ヘイズ率(%) / 膜剥離
1 1	3 0	1 0 9	6	0 . 0	1 . 2
1 2	3 0	1 1 0	6	0 . 1	0 . 9
1 3	3 0	1 0 8	7	0 . 2	1 . 1

14	30	107	8	0.1	1.3
15	30	107	7	0.1	1.1
16	30	108	7	0.1	1.2
17	30	109	7	0.2	1.2
18	30	108	8	0.1	1.4
19	30	107	8	0.1	1.1
20	30	108	7	0.0	1.1
21	30	107	7	0.1	1.3
22	30	107	8	0.0	1.1
23	30	107	8	0.0	1.2
24	30	107	8	0.1	1.4
25	30	108	8	0.0	1.2
26	30	107	7	0.2	1.3
27	30	107	8	0.1	1.2
28	30	108	7	0.1	1.4
29	30	108	8	0.1	1.2
30	30	107	8	0.0	1.3
31	30	109	5	0.0	0.9
32	30	109	6	0.0	1.0

[表7]

実 施 例	原料	成分比 (モル比)	加熱 温度-時間
33	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O	80/20	200°C-30分
34	TEOS/CaCl ₂	80/20	200°C-30分

35	TEOS/H ₃ BO ₃	95/5	200°C-30分
36	TEOS/H ₃ BO ₃	99/1	200°C-30分
37	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/H ₃ BO ₃	98/1/1	200°C-30分
38	TEOS/CaCl ₂ /H ₃ BO ₃	98/1/1	200°C-30分
39	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	98/1/1	200°C-30分
40	TEOS/CaCl ₂ /ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	98/1/1	200°C-30分

[表 8]

膜組成 (モル%)						
実施例	SiO ₂	MgO	CaO	B ₂ O ₃	ZrO ₂	撥水基 (FASまたはAS換算)
3 3	80	20	0	0	0	0.036
3 4	80	0	20	0	0	0.036
3 5	95	0	0	5	0	0.036
3 6	99	0	0	1	0	0.036
3 7	98.5	1	0	0.5	0	0.036
3 8	98.5	0	1	0.5	0	0.036
3 9	98.0	1	0	0	1	0.036
4 0	98.0	0	1	0	1	0.036

[表 9]

実施例	膜厚 (nm)	接触角 (度)	臨界傾斜角 (度)	摩耗試験前 ヘイズ率 (%)	摩耗試験後 ヘイズ率(%) / 膜剥離
3 3	3 0	1 0 9	6	0 . 0	1 . 1

34	30	109	7	0.0	1.2
35	30	109	6	0.0	1.1
36	30	109	5	0.0	1.0
37	30	109	6	0.0	1.0
38	30	109	6	0.0	1.0
39	30	109	5	0.0	0.9
40	30	109	6	0.0	1.0

[表10]

実施例	原料 (成分比 (モル比))	加熱 温度-時間
41	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/H ₃ BO ₃ /AlCl ₃ ·6H ₂ O(96/2/1/1)	200°C-30分
42	TEOS/CaCl ₂ /H ₃ BO ₃ /AlCl ₃ ·6H ₂ O(96/2/1/1)	200°C-30分
43	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/H ₃ BO ₃ /CoCl ₂ ·6H ₂ O(93/2/1/4)	200°C-30分
44	TEOS/CaCl ₂ /H ₃ BO ₃ /CoCl ₂ ·6H ₂ O(93/2/1/4)	200°C-30分
45	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/H ₃ BO ₃ /FeCl ₃ (93/2/1/4)	200°C-30分
46	TEOS/CaCl ₂ /H ₃ BO ₃ /FeCl ₃ (93/2/1/4)	200°C-30分
47	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/H ₃ BO ₃ /NiCl ₂ ·6H ₂ O(93/2/1/4)	200°C-30分
48	TEOS/CaCl ₂ /H ₃ BO ₃ /NiCl ₂ ·6H ₂ O(93/2/1/4)	200°C-30分
49	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/H ₃ BO ₃ /CuCl ₂ ·4H ₂ O (93/2/1/4)	200°C-30分
50	TEOS/CaCl ₂ /H ₃ BO ₃ /CuCl ₂ ·4H ₂ O (93/2/1/4)	200°C-30分
51	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/ZrO(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O/AlCl ₃ ·6H ₂ O (96/2/1/1)	200°C-30分
52	TEOS/CaCl ₂ /ZrO(NO ₃) ₂ ·8H ₂ O/AlCl ₃ ·6H ₂ O (96/2/1/1)	200°C-30分
53	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/ZrOCl ₂ ·8H ₂ O/CoCl ₂ ·6H ₂ O (96/2/1/4)	200°C-30分
54	TEOS/CaCl ₂ /ZrOCl ₂ ·8H ₂ O/CoCl ₂ ·6H ₂ O (93/2/1/4)	200°C-30分

55	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/ZrOCl ₂ ·8H ₂ O/FeCl ₃ (93/2/1/4)	200°C-30分
56	TEOS/CaCl ₂ /ZrOCl ₂ ·8H ₂ O/FeCl ₃ (93/2/1/4)	200°C-30分
57	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/ZrOCl ₂ ·8H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O (93/2/1/4)	200°C-30分
58	TEOS/CaCl ₂ /ZrOCl ₂ ·8H ₂ O/NiCl ₂ ·6H ₂ O (93/2/1/4)	200°C-30分
59	TEOS/MgCl ₂ ·6H ₂ O/ZrOCl ₂ ·8H ₂ O/CuCl ₂ ·4H ₂ O (93/2/1/4)	200°C-30分
60	TEOS/CaCl ₂ /ZrOCl ₂ ·8H ₂ O/CuCl ₂ ·4H ₂ O (93/2/1/4)	200°C-30分

[表 1 1]

実施例	膜組成 (モル%)									
	SiO ₂	MgO	CaO	B ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	CoO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO
4 1	97.0	2.0	0	0.5	0	0.5	0	0	0	0
4 2	97.0	0	2.0	0.5	0	0.5	0	0	0	0
4 3	93.5	2.0	0	0.5	0	0	4.0	0	0	0
4 4	93.5	0	2.0	0.5	0	0	4.0	0	0	0
4 5	95.4	2.1	0	0.5	0	0	0	2.1	0	0
4 6	95.4	0	2.1	0.5	0	0	0	2.1	0	0
4 7	93.5	2.0	0	0.5	0	0	0	0	4.0	0
4 8	93.5	0	2.0	0.5	0	0	0	0	4.0	0
4 9	93.5	2.0	0	0.5	0	0	0	0	0	4.0
5 0	93.5	0	2.0	0.5	0	0	0	0	0	4.0
5 1	96.5	2.0	0	0	1.0	0.5	0	0	0	0
5 2	96.5	0	2.0	0	1.0	0.5	0	0	0	0
5 3	96.0	2.0	0	0	1.0	0	4.0	0	0	0
5 4	96.0	0	2.0	0	1.0	0	4.0	0	0	0
5 5	94.9	2.0	0	0	1.0	0	0	2.0	0	0
5 6	94.9	0	2.0	0	1.0	0	0	2.0	0	0

5 7	93.0	2.0	0	0	1.0	0	0	0	4.0	0
5 8	93.0	0	2.0	0	1.0	0	0	0	4.0	0
5 9	93.0	2.0	0	0	1.0	0	0	0	0	4.0
6 0	93.0	0	2.0	0	1.0	0	0	0	0	4.0

[表 1 2]

実施例	膜厚 (nm)	接触角 (度)	臨界傾斜角 (度)	摩耗試験前 ヘイズ率 (%)	摩耗試験後 ヘイズ率(%) / 膜剥離
4 1	3 0	1 0 9	6	0 . 0	1 . 2
4 2	3 0	1 1 0	6	0 . 1	0 . 9
4 3	3 0	1 0 8	7	0 . 2	1 . 1
4 4	3 0	1 0 7	8	0 . 1	1 . 3
4 5	3 0	1 0 7	7	0 . 1	1 . 1
4 6	3 0	1 0 8	7	0 . 1	1 . 2
4 7	3 0	1 0 9	7	0 . 2	1 . 2
4 8	3 0	1 0 8	8	0 . 1	1 . 4
4 9	3 0	1 0 7	8	0 . 1	1 . 1
5 0	3 0	1 0 8	7	0 . 0	1 . 1
5 1	3 0	1 0 7	7	0 . 1	1 . 3
5 2	3 0	1 0 7	8	0 . 0	1 . 1
5 3	3 0	1 0 7	8	0 . 0	1 . 2
5 4	3 0	1 0 7	8	0 . 1	1 . 4
5 5	3 0	1 0 8	8	0 . 0	1 . 2
5 6	3 0	1 0 7	7	0 . 2	1 . 3
5 7	3 0	1 0 7	8	0 . 1	1 . 2
5 8	3 0	1 0 8	7	0 . 1	1 . 4

59	30	108	8	0.1	1.2
60	30	107	8	0.0	1.3

[表13]

比較例	原料 (モル比)	加熱 温度-時間
3	TEOS/CoCl ₂ ·6H ₂ O (98/2)	250°C-30分
4	TEOS/LaCl ₃ ·7H ₂ O (98/2)	250°C-30分

[表14]

比較例	膜厚 (nm)	接触角 (度)	臨界傾斜角 (度)	摩耗試験前 ヘイズ率 (%)	摩耗試験後 ヘイズ率(%) / 膜剥離
3	30	107	8	11.1	剥離
4	30	107	7	8.1	剥離

産業上の利用可能性

以上に説明したように本発明によれば、下地酸化物層と撥水層が1回のコーティングで一体的に処理された撥水膜被覆物品において、下地酸化物を、SiO₂と、MgO、CaO、SrOおよびB₂O₃の少なくとも1種を含む、2成分以上の複合酸化物膜とすることによって、下地層と撥水層が一体的に処理された撥水膜の硬度が飛躍的に上昇させることができる。本発明では、撥水膜の成膜後に高温焼成を行う必要がなく、その結

果、大掛りな設備も不要となり、製造コストも低減される。

また、撥水コーティング液に撥水基、例えばアルキル基またはフルオロアルキル基含有のシラン化合物を添加しているので、1種類の液の塗布により下地酸化物層と撥水層を形成でき、生産性が優れる。

更に、本発明では、成膜時に自然に撥水基を配向させるため、配向性の良い撥水層を形成することができる。従って、本発明における撥水性物品は、非常に優れた水滴の転がり性と耐擦傷性を併せ持つ。

請 求 の 範 囲

1. 基体と、その基体の表面に被覆された、酸化ケイ素を主成分とし撥水性基を有する撥水膜を有する撥水膜被覆物品において、前記撥水膜は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化ホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物を含有することを特徴とする撥水膜被覆物品。

2. 前記撥水膜は、

酸化ケイ素 (SiO_2 換算) 70～99モル%、

酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化ホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物の合計、(MgO 、 CaO 、 SrO および $\text{BO}_{3/2}$ に換算)

1～30モル%、および

撥水性基 0.01～20重量%

を含有する請求項1記載の撥水膜被覆物品。

3. 前記撥水膜は、さらに、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化コバルト、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅および酸化亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物の合計を、 ZrO_2 、 $\text{AlO}_{3/2}$ 、 $\text{GaO}_{3/2}$ 、 $\text{InO}_{3/2}$ 、 $\text{ScO}_{3/2}$ 、 $\text{YO}_{3/2}$ 、 $\text{LaO}_{3/2}$ 、 $\text{CeO}_{3/2}$ 、 CoO 、 $\text{FeO}_{3/2}$ 、 NiO_2 、 CuO および ZnO に換算して、モル%で表して、0.5～5%含有する請求項2に記載の撥水膜被覆物品。

4. 前記撥水膜は、

酸化ケイ素 (SiO_2 換算) 70～98モル%、

酸化マグネシウム、および/または酸化カルシウム (MgO および CaO に換算)

1～29モル%、

酸化ホウ素、および/または酸化ジルコニウム ($\text{BO}_{3/2}$ および ZrO_2 に換算)

1～29モル%、ならびに

撥水性基

0.01～20重量%

を含有する請求項1記載の撥水膜被覆物品。

5. 前記撥水膜は、さらに、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化コバルト、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅および酸化亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物の合計を、 $\text{AlO}_{3/2}$ 、 $\text{GaO}_{3/2}$ 、 $\text{InO}_{3/2}$ 、 $\text{ScO}_{3/2}$ 、 $\text{YO}_{3/2}$ 、 $\text{LaO}_{3/2}$ 、 $\text{CeO}_{3/2}$ 、 CoO 、 $\text{FeO}_{3/2}$ 、 NiO_2 、 CuO および ZnO に換算して、モル%で表して、0.5～5%含有する請求項4に記載の撥水膜被覆物品。

6. 前記撥水性基は、アルキル基またはフルオロアルキル基である請求項1～5のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品。

7. (A) 完全に加水分解可能なシラン化合物、
(B) 撥水性基を有するシラン化合物、
(C) 酸、および
(D) マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属の化合物、
を含有する撥水膜被覆用組成物。

8. 前記シラン化合物(A)を、 SiO_2 換算で、0.01～2重量%、前記シラン化合物(B)を、 SiO_2 換算で、0.00001～0.15重量%、前記酸を0.001～3規定、水を0～5重量%、前記化合物(D)を、 MgO 、 CaO 、 SrO および $\text{BO}_{3/2}$ に換算して、前記シラン化合物(A)に対して、モル比で、0.01～0.4倍それぞれ含有する請求項7記載の撥水膜被覆用組成物。

9. アルコールを溶媒として含有する請求項7または8記載の撥水膜被覆用組成物。

10. (A) 完全に加水分解可能なシラン化合物またはその加水分解物
 (SiO₂換算) 0.01~2重量%、
 (B) 撥水性基を有するシラン化合物
 (SiO₂換算) 0.00001~0.15重量%、
 (C) 酸 0.001~3規定、
 (D-1) マグネシウムおよび／またはカルシウムの化合物を、MgOおよびCaOに
 換算して、前記シラン化合物(A) (SiO₂換算) に対して、モル比で、
 0.01~0.4倍、
 (D-2) ホウ素および／またはジルコニウムの化合物を、BO_{3/2}およびZrO₂に換
 算して、前記シラン化合物(A) (SiO₂換算) に対して、モル比で、
 0.01~0.4倍、
 (E) コバルト、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジ
 ウム、イットリウム、ランタン、セリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくと
 も1種の金属の化合物を、CoO、FeO_{3/2}、NiO₂、CuO、AlO_{3/2}、GaO_{3/2}、
 InO_{3/2}、ScO_{3/2}、YO_{3/2}、LaO_{3/2}、CeO_{3/2}およびZnOに換算して、
 前記シラン化合物(A) (SiO₂換算) に対して、モル比で、
 0~0.4倍、および
 (F) 水 0~20重量%、
 を含有する撥水膜被覆用組成物。

11. アルコールを溶媒として含有する請求項10記載の撥水膜被覆用組成物。

12. 前記シラン化合物(A) は、テトラアルコキシシランまたはテトラクロロシランである請求項7~11のいずれか1項に記載の撥水膜被覆用組成物。

13. 前記酸は、塩酸、硝酸、酢酸、ギ酸、またはトリフルオロ酢酸である請求項7~12のいずれか1項に記載の撥水膜被覆用組成物。

14. 請求項7～13のいずれか1項に記載の撥水膜被覆用組成物を基体表面に塗布し、乾燥することを特徴とする撥水膜被覆物品を製造する方法。

15. 前記乾燥は、室温で行われる請求項14記載の撥水膜被覆物品の製造方法。

16. 前記乾燥は、相対湿度40%以下の雰囲気で行われる請求項14または15に記載の撥水膜被覆物品の製造方法。

17. 前記乾燥後に、さらに、室温以上、300℃以下の温度で加熱を行う請求項14～16のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法。

18. 前記乾燥後に、室温以上、150℃以下の温度で加熱を行う請求項14～16のいずれか1項に記載の撥水膜被覆物品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/18, C09D5/00, C09D183/00, C04B41/82
C03C17/23

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/18, C09D5/00, C09D183/00, C04B41/82-41/85,
C03C17/00-17/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 776925, A2 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 04 June, 1997 (04.06.97),	1-12, 14-18
Y	abstract; Claims (especially, see Claims 8,16), & JP, 9-208898, A & KR, 97-42362, A & US, 5800926, A	13
X	JP, 10-237380, A (Toto Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims 5,6; Par. Nos. [0010], [0014], [0030] to [0032] (Family: none)	1-18
Y	JP, 2-248480, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 October, 1990 (04.10.90), Claims; page 8, upper left column, lines 3-6, 11-19 (Family: none)	1-18
Y	US, 5266358, A (Nissan Motor Company, Ltd.), 30 November, 1993 (30.11.93), abstract; Claims; Column 1, lines 21-34; Column 2, lines 42-44 & JP, 4-359086, A & DE, 4218657, A	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 October, 2000 (23.10.00)

Date of mailing of the international search report
31 October, 2000 (31.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05081

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 719743, A1 (PPG INDUSTRIES, INC.), 03 July, 1996 (03.07.96) & JP, 8-239653, A & US, 5523161, A & CA, 2161278, A	1-18
A	EP, 513727, A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 19 November, 1992 (19.11.92) & JP, 4-338137, A & US, 5424130, A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/18, C09D5/00, C09D183/00, C04B41/82
C03C17/23

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/18, C09D5/00, C09D183/00, C04B41/82-41/85,
C03C17/00-17/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 776925, A2 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 4. 6月. 1997 (04. 06. 97),	1-12, 14-18
Y	要約, 特許請求の範囲 (特に請求の範囲8, 16参照), & JP, 9-208898, A & KR, 97-42362, A & US, 5800926, A	13
X	JP, 10-237380, A (東陶機器株式会社), 8. 9月. 1998 (08. 09. 98), 特許請求の範囲の請求項5, 6, 段落【0010】.【0014】.【0030】-【0032】. (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 10. 00

国際調査報告の発送日

31. 10. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩瀬 眞紀子

4V

2115

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2-248480, A (旭硝子株式会社), 4. 10月. 1990 (04. 10. 90), 特許請求の範囲, 8頁左上欄3行~6行, 11行~19行, (ファミリーなし)	1-18
Y	US, 5266358, A (Nissan Motor Company, Ltd.), 30. 11月. 1993 (30. 11. 93), 要約, 特許請求の範囲, 1欄21行~34行, 2欄42行~44行, & JP, 4-359086, A & DE, 4218657, A	1-18
A	EP, 719743, A1 (PPG INDUSTRIES, INC.), 3. 7月. 1996 (03. 07. 96), & JP, 8-239653, A & US, 5523161, A & CA, 2161278, A	1-18
A	EP, 513727, A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 19. 11月. 1992 (19. 11. 92), & JP, 4-338137, A & US, 5424130, A	1-18